

PCT/JP00/05780

日 本 国 特 許 庁

28.08.00

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

#3

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 8月31日

REC'D 13 OCT 2000

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第244653号

WIPO

PCT

出 願 人

Applicant (s):

ダイキン工業株式会社

JP 00/05780

EJU

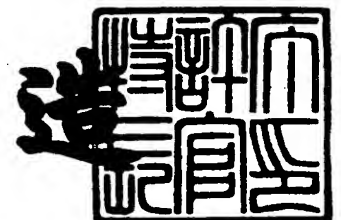
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月29日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3078695

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP-11573

【提出日】 平成11年 8月31日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 C08F216/14

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内

【氏名】 南野 悦男

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内

【氏名】 三村 和義

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内

【氏名】 大谷 充宏

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065226

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【電話番号】 06-6943-8922

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9806918

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 紫外線架橋可能な重合体組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ヨウ素および／または臭素を 0.001～10 重量％含有する重合体に架橋剤として光開始剤および架橋助剤として多官能不飽和化合物を含んでなる紫外線架橋可能な重合体組成物。

【請求項 2】 前記重合体中含フッ素重合体である請求項 1 項記載の重合体組成物。

【請求項 3】 前記含フッ素重合体中含フッ素エラストマーである請求項 2 項記載の重合体組成物。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかに記載の紫外線架橋可能な重合体組成物に紫外線を照射することによって得られる架橋体。

【請求項 5】 請求項 1～3 のいずれかに記載の紫外線架橋可能な重合体組成物に紫外線を照射することによって得られる磁気ディスク装置用ガスケット。

【請求項 6】 請求項 2 または 3 記載の紫外線架橋可能な重合体組成物からなる含フッ素重合体コーティング剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は紫外線の照射によって架橋可能なヨウ素および／または臭素含有重合体組成物に関する。

【0002】

【従来技術】

また、含フッ素重合体、特に含フッ素エラストマーの架橋方法としては、ポリアミン加硫、ポリオール加硫、有機過酸化物加硫が一般的であるが、いずれの方法でも架橋体を得るためには高い温度が必要であり、適用可能な用途に制限がある。

【0003】

特にヨウ素や臭素を含有した含フッ素エラストマーの架橋方法では有機過酸化

物による架橋が一般的であるが、高い温度が必要なうえに、通常の成形では酸素との境界近傍において架橋反応が進まず金型の汚れが発生するため、加工性に問題がある。

【0004】

熱エネルギーを利用する以外の架橋方法としては放射線等による方法が特公平 5-63482号公報などで示されているが、実施するために必要な設備は高額なものであり、簡便な方法ではないため、一部の特定分野で利用されているにすぎない。

【0005】

たとえば含フッ素重合体の架橋では、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体 (ETFE) やポリビニリデンフルオライド (PVdF) などにおいて電離性放射線等の照射が実用化されているが、電線分野で利用されているにすぎない。また、パーフルオロ重合体に至っては、未だ架橋は困難なものとされている。

【0006】

一方、高い温度を必要とせず室温で架橋が可能なおうレタンゴムやシリコンゴムなどが上市され、広く利用されている。しかし、ウレタンゴムでは耐熱性や耐水性に問題があり、シリコンゴムでは耐薬品性や耐油性に問題がある。

【0007】

このように、含フッ素重合体の優れた性質を維持したまま室温で硬化できる含フッ素重合体組成物はない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、紫外線で架橋可能なヨウ素および／または臭素を特定量含有する重合体、特に含フッ素重合体の架橋性組成物を提供すること、およびかかる組成物から得られる架橋体を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、ヨウ素および／または臭素を 0.001～1.0重量%含有する重合

体に架橋剤として光開始剤および架橋助剤として多官能不飽和化合物を含んでなる紫外線架橋可能な重合体組成物に関する。

【0010】

この重合体としては、含フッ素重合体、特に含フッ素エラストマーである場合に特に優れた効果が奏される。

【0011】

従来、紫外線架橋は通常アクリル基を紫外線照射により活性化させて架橋点としているが、本発明においては重合体に含有されているヨウ素または臭素が架橋点となっている。かかる架橋系は知られておらず、新規なものである。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明において使用されるヨウ素および／または臭素を含有する重合体としては、樹脂でもエラストマーでもよい。

【0013】

重合体にヨウ素または臭素を導入する方法としては種々の公知の方法が採用できる。たとえば、(1) ヨウ素および／または臭素を含有するモノマーを共重合する方法（以下、「導入法1」という。特開平8-53595号公報、特公平5-63482号公報、特開平4-288305号公報、特公昭53-4115号公報等）；(2) 重合開始剤または連鎖移動剤としてヨウ素または臭素化合物を使用する方法（以下、「導入法2」という。特開昭63-23907号公報、特公平6-11773号公報、特公平1-16844号公報、特公昭63-41928号公報、特公平5-406号公報、特開昭62-36407号公報等）などがあげられるが、これらの方法に限定されるものではない。

【0014】

まず、基本となる樹脂について説明する。樹脂としては非フッ素系樹脂でも含フッ素系樹脂でもよい。

【0015】

非フッ素系樹脂としては、たとえばポリメチルメタクリレート、ポリエチルアクリレートなどのポリ（メタ）アクリル酸エステル単独重合体または共重合体

があげられる。使用されるモノマーの種類としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレートなどをあげることができる。共重合モノマーとしては、たとえばエチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリルのほか、酢酸ビニルなどのビニルエステル類、エチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、スチレンなどのビニルモノマーをあげることができる。

【0016】

含フッ素系樹脂としては、一般式(1)：



(式中、XはH、Fまたは CH_3 、nは1～8の整数、YはHまたはF)で表わされる含フッ素(メタ)アクリル酸エステルの単独重合体、または共重合体があげられる。共重合モノマーとしては、前記の(メタ)アクリル酸エステルおよび/または前記のビニルモノマーがあげられる。

【0017】

また、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体などをあげることができる。

【0018】

本発明において使用されるエラストマーとしては非フッ素系のエラストマーでもよいが、特に従来紫外線架橋ができなかった含フッ素エラストマーが好ましくあげられる。含フッ素エラストマーとしては、たとえばビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン系、ビニリデンフルオライド-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン系、ビニリデンフルオライド-クロロトリフルオロエチレン系などのビニリデンフルオライド系の共重合体；テトラフルオロエチレン-プロピレン系、エチレン-ヘキサフルオロプロピレン系の共重合体；ビニリデンフルオライド-テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(アルキルビニルエーテ

ル)などのフルオロ(アルキルビニルエーテル)(複数のエーテル結合を含むものも包含する)ーオレフィン系の共重合体;アルキルビニルエーテルークロロトリフルオロエチレン系共重合体などがあげられる。

【0019】

また、これらと共重合しうる他の単量体成分を共重合させてもよい。具体的には塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリルのほか、酢酸ビニルなどのビニルエステル類、エチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、スチレンなどをあげることができる。

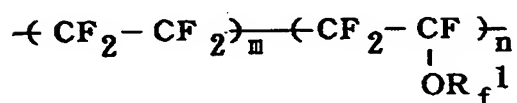
【0020】

本発明における含フッ素エラストマーとしては、前記の含フッ素エラストマーのほか、エラストマー鎖として以下の式(2)または(3)で示されるパーフルオロエラストマー鎖、(4)～(7)で示される非パーフルオロエラストマー鎖を有しているものであってもよい。

式(2)：

【0021】

【化1】



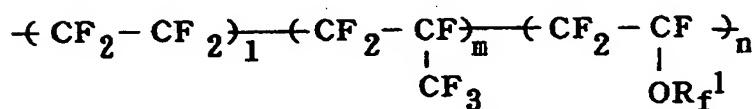
【0022】

(式中、mは95～50、nは5～50、R_f¹は炭素数1～8のパーフルオロアルキル基)で示される2元共重合体エラストマー鎖、

式(3)：

【0023】

【化2】



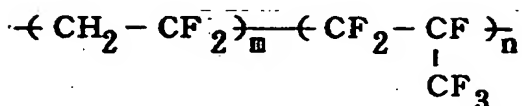
【0024】

(式中、1は95~35、mは0~30、nは5~35、 R_f^1 は炭素数1~8のパーフルオロアルキル基)で示される3元共重合体エラストマー鎖、

式(4) :

【0025】

【化3】



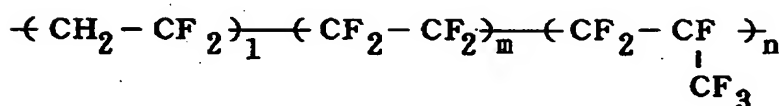
【0026】

(式中、mは85~60、nは15~40)で示される2元共重合体エラストマー鎖、

式(5) :

【0027】

【化4】



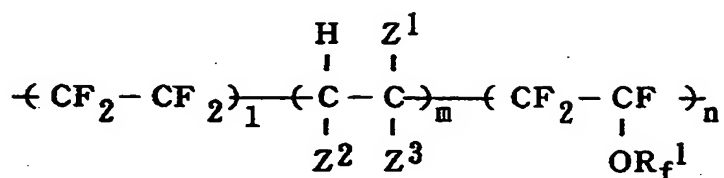
【0028】

(式中、1は95~35、mは0~40、nは15~40)で示される3元共重合体エラストマー鎖、

式(6) :

【0029】

【化5】



【0030】

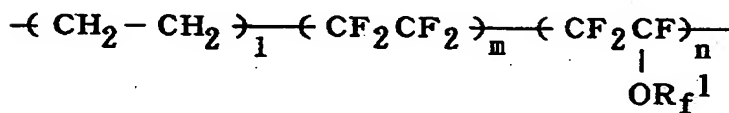
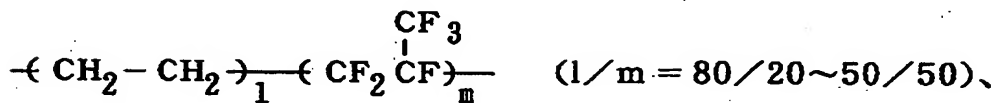
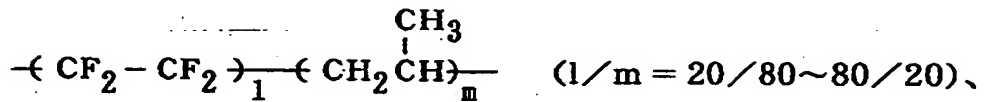
(式中、1は95~45、mは0~10、nは5~45、 Z^1 、 Z^2 および Z^3 は

それぞれ独立してフッ素原子または水素原子、 R_f^1 は炭素数1～8のパーフルオロアルキル基)で示される3元共重合体エラストマー鎖、

式(7):

【0031】

【化6】



【0032】

(l は1～80、 m は0～80、 n は10～50、 R_f^1 は前記と同じ)で示される非パーフルオロエラストマー鎖。

【0033】

さらに、これらのエラストマーをエラストマーセグメントとし、フッ素樹脂をハードセグメントとしてブロック共重合した多元含フッ素セグメント化重合体であつてもよい。

【0034】

つぎにヨウ素および/または臭素を導入するためのモノマーについて説明する。

【0035】

前記導入法1で使用し得るヨウ素および/または臭素含有モノマーとしては、前記特開平8-53595号公報に記載されているモノマーがあげられる。具体的には、たとえば $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCOCF}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{I}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{I}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCOCF}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{Br}$ 、 $\text{CH}_2=$

$\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{Br}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ などがあげられ、これらのヨウ素および／または臭素含有モノマーは共重合性の点から非フッ素系重合体に用いることが好ましい。

【0036】

また、前記特公平 5 - 6 3 4 8 2 号公報、特開平 4 - 2 8 8 3 0 5 号公報、特公昭 5 3 - 4 1 1 5 号公報等に記載されているモノマーもあげることができる。具体的には、たとえば $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2(\text{CF}_3)\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFI}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CHBr}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{Br}$ などがあげられ、これらのヨウ素および／または臭素含有モノマーは共重合性の点からフッ素系重合体に用いることが好ましい。

【0037】

この方法に採用し得る重合法としては、既知の方法でよく、乳化重合、懸濁重合、溶液重合などがあげられる。

【0038】

共重合割合は得られる重合体中にヨウ素および／または臭素が 0.001 ~ 10 重量%、好ましくは 0.05 ~ 7 重量%含有される量である。

【0039】

導入法 2 は、重合開始剤または連鎖移動剤としてヨウ素および／または臭素あるいはこれらを含む化合物を使用することにより、重合体の末端にヨウ素および／または臭素を導入する方法である。

【0040】

かかる重合開始剤としては、たとえば前記特開昭 6 3 - 2 3 9 0 7 公報に記載されている重合開始剤があげられる。具体的には、たとえば、 $(\text{ICF}_2\text{COO})_2$ などがあげられる。

【0041】

かかる連鎖移動剤としては、前記特公平 6 - 1 1 7 7 3 号公報、特公平 1 - 1 6 8 4 4 号公報、特公昭 6 3 - 4 1 9 2 8 号公報、特公平 5 - 4 0 6 公報、特開

昭 6 2 - 3 6 4 0 7 公 報 等 に 記 載 さ れ て い る 連 鎖 移 動 剤 が あ げ ら れ る 。 具 体 的 に は た と え ば 、 $I(CF_2)_4I$ 、 CH_2I_2 、 $(ICF_2CF_2)_2C_6F_4$ 、 CF_2Br_2 、 $BrCH_2CH_2I$ など が あ げ ら れ 、 こ れ ら の ヨ ウ 素 お よ び / ま た は 臭 素 含 有 モ ノ マ ー は 連 鎖 移 動 反 応 性 の 点 か ら フ ッ 素 系 重 合 体 に 用 い る こ と が 好 ま し い 。

【 0 0 4 2 】

特 に 架 橋 反 応 の し や す さ の 点 か ら は 、 ヨ ウ 素 を 含 有 す る も の で あ る 方 が 好 ま し い 。

【 0 0 4 3 】

こ れ ら の 方 法 に 採 用 し 得 る 重 合 法 と し て は 、 既 知 の 方 法 で よ く 、 乳 化 重 合 、 懸 濁 重 合 、 溶 液 重 合 な ど が あ げ ら れ る 。

【 0 0 4 4 】

こ れ ら の 重 合 体 は ヨ ウ 素 ま た は 臭 素 (両 方 を 含 有 し て い る と き は そ の 合 計) を 0 . 0 0 1 ~ 1 0 重 量 % 含 有 し て い な け れ ば な ら な い 。 0 . 0 0 1 重 量 % よ り 少 な い と 充 分 に 架 橋 が で き ず 、 ま た 1 0 重 量 % を 超 え る 場 合 は 耐 熱 性 等 の 点 で ポ リ マ ー の 性 質 が 劣 っ て く る 。 好 ま し い 含 有 量 は 0 . 0 5 ~ 7 重 量 % で あ る 。

【 0 0 4 5 】

ま た 、 導 入 す る ヨ ウ 素 ま た は 臭 素 の う ち 、 架 橋 に 際 し て の 反 応 性 が 高 い 点 か ら ヨ ウ 素 を 主 と し て 含 有 す る 重 合 体 の 方 が 好 ま し い 。

【 0 0 4 6 】

本 発 明 に お い て ヨ ウ 素 お よ び / ま た は 臭 素 含 有 重 合 体 は 単 独 で 使 用 し て も よ い し 、 2 種 以 上 混 合 し て 使 用 し て も よ い 。 ま た 他 の 非 ヨ ウ 素 (臭 素) 含 有 重 合 体 と ブ レ ン ド し て 使 用 し て も よ い 。 ブ レ ン ド し て も よ い 他 の 非 ヨ ウ 素 (臭 素) 含 有 重 合 体 と し て は 、 た と え ば エ ポ キ シ ア ク リ レ ー ト 、 ウ レ タ ン ア ク リ レ ー ト 、 ポ リ エ ス テ ル ア ク リ レ ー ト 、 ポ リ エ ー テ ル ア ク リ レ ー ト な ど の 紫 外 線 架 橋 性 の 重 合 体 な ど が あ げ ら れ る 。

【 0 0 4 7 】

本 発 明 の 紫 外 線 架 橋 可 能 な 重 合 体 組 成 物 は 、 か か る ヨ ウ 素 お よ び / ま た は 臭 素 含 有 重 合 体 と 光 開 始 剤 お よ び 多 官 能 不 飽 和 化 合 物 か ら な る 。

【 0 0 4 8 】

本発明において使用される光開始剤は架橋剤として働くものであり、従来より紫外線架橋において公知の光開始剤が使用できる。具体的には、アセトフェノン系ではクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、 α -アミノアセトフェノンのほか、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどのヒドロキシアセトフェノン類などのアセトフェノン系開始剤；ベンゾイン、ベンゾインエーテル、ベンジルジメチルケタールなどのベンゾイン系開始剤；ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ヒドロキシベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系開始剤；チオキサンソン、2-メチルチオキサンソン、2, 4-ジメチルチオキサンソンなどのチオキサンソン系開始剤；そのほか α -アシロキシムエステル、アシルホスフィンオキサイド、ベンジル、カンファーキノン、2-エチルアンスラキノン、ミヒラーケトンなどをあげることができる。

【0049】

使用量は通常、前記ヨウ素および／または臭素含有重合体100重量部（以下、「部」という）に対して0.05～10部程度であり、好ましくは1～5部である。

【0050】

また、ベンゾフェノン系やチオキサンソン系では光開始助剤として水素供与体を加えてもよい。水素供与体としては、たとえば脂肪族アミン系のトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンなど；芳香族アミン系の4, 4'-ジエチルアミノフェノン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸（*n*-ブトキシ）エチルなどがあげられる。

【0051】

使用量は通常、前記重合体100部に対して0.05～10部程度であり、好ましくは0.5～5部である。

【0052】

本発明において使用される多官能不飽和化合物は架橋助剤として働く。多官能不飽和化合物としては、紫外線の照射によって発生するヨウ素および／または臭素に起因する重合体ラジカルと光開始剤に起因するラジカルの両方に対して反応活性を有するものであれば有効であり、特に種類は限定されない。

【0053】

好ましい具体例としては、たとえば各種のジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート (TMTPA)、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリアリルイソシアヌレート (TAIC)、トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジプロパルギルテレフタレート、ジアリルフタレート、テトラアリルテレフタールアミド、トリアリルホスフェートなどがあげられる。このうち、官能基数が3個以上のものが、重合体の架橋しやすさの点で特に好ましい。

【0054】

使用量は前記重合体100部に対して0.05～10部程度であり、好ましくは0.5～5部である。

【0055】

また、さらに必要に応じて充填剤、加工助剤、酸化防止剤、老化防止剤、オゾン劣化防止剤、紫外線吸収剤等を配合してもよい。

【0056】

充填剤としては酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化チタン、酸化珪素、酸化アルミニウムなどの金属酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウムなどの金属水酸化物、炭酸マグネシウム、炭酸アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどの炭酸塩、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、珪酸ナトリウム、珪酸アルミニウムなどの珪酸塩、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、合成ハイドロタルサイト、二硫化モリブデン、硫化鉄、硫化銅などの金属硫化物、珪藻土、アスベスト、リトボン（硫化亜鉛／硫酸バリウム）、グラファイト、カーボンブラック、フッ化カーボン

、フッ化カルシウム、コークス、フッ素樹脂などがあげられる。

【0057】

加工助剤としてはステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、ラウリン酸などの高級脂肪酸、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸亜鉛などの高級脂肪酸塩、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミドなどの高級脂肪酸アミド、オレイン酸エチルなどの高級脂肪酸エステル、ステアリルアミン、オレイルアミンなどの高級脂肪族アミン、カルナバワックス、セレシンワックスなどの石油系ワックス、エチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールなどのポリグリコール、ワセリン、パラフィンなどの脂肪族炭化水素、シリコーン系オイル、シリコーン系ポリマー、低分子量ポリエチレン、フタル酸エステル類、リン酸エステル類、ロジン、(ハロゲン化)ジアルキルアミン、(ハロゲン化)ジアルキルスルホン、界面活性剤などがあげられる。

【0058】

酸化防止剤、老化防止剤、オゾン劣化防止剤としては2, 5-ジ-*t*-アミルヒドロキノリンなどのフェノール系、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンなどのアミン-ケトン系、4, 4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミンなどの芳香族第2級アミン系などの化合物をあげることができる。

【0059】

紫外線吸収剤としては2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケートなどのアミン系、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系などの化合物をあげることができる。添加量は添加剤の種類によって異なるが、紫外線による架橋反応が阻害されない量とすべきである。

【0060】

本発明の組成物は、公知の一般的な方法で混合することにより調製できる。重合体が樹脂の場合は融点以上でインターナルミキサーやセグメント押出し機、2軸押出機などで混合すればよい。また、エラストマーの場合は分子量が高いとき

はオープンロールやニーダーミキサーなどのインターナルミキサーで混練すればよいし、分子量が低いときはプラネタリーミキサーや卓上のミキサーなどで混合すればよい。調製は室内であれば特に大きな問題はないが、好ましくは、光開始剤を活性化する光エネルギーが照射されない条件下で行なうことが望ましい。また、これらの混合に際し、良溶媒を利用して溶液混合してもよい。

【0061】

本発明で使用される紫外線は、波長が420nm～150nmのものが好適であるが、前記光開始剤の最大吸収波長を含んだ波長領域のものであれば使用できる。

【0062】

本発明の組成物は電子線や放射線でも架橋可能であり、これら電子線、放射線を用いて架橋を行なってもよいし、また、必要に応じて、電子線、放射線などを紫外線と併用してもよい。また、照射時間については、紫外線強度、光開始剤等の配合によって異なるが、約165mW/cm²程度であれば、照射時間は10秒間ないし5分間程度でよい。また、温度は室温で実施することができる。

【0063】

本発明の組成物は紫外線架橋することにより、架橋体となる。この架橋体は従来公知の種々の用途に使用できる。特に重合体として含フッ素重合体を使用するときには、その優れた耐熱性、耐油性、耐アミン性、耐薬品性などを利用して、自動車産業、航空機産業、半導体産業における各種部品に使用できる。さらに含フッ素エラストマーを使用するときには、耐熱性、耐油性、耐アミン性を活かして、オイルシール用の部品、たとえば自動車のエンジンオイル用のホースやオイルシールなど、また、低アウトガス性を活かして磁気ディスク装置用ガスケット、半導体製造装置やラインなどのシール材などに好適である。

【0064】

また、本発明の組成物はコーティング剤としても利用できる。具体的には、水または有機溶剤などの溶媒に本発明の組成物を溶解または分散することにより、紫外線（さらに要すれば電子線）で架橋できるコーティング剤となる。

【0065】

本発明の架橋体を好ましく適用できる成形品をつぎに列挙するが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 6 6 】

一般的適用成形品：

自動車、船舶、航空機などの輸送機関における耐アミン、耐油、耐薬品、耐スチームあるいは耐候用のパッキング、Ｏーリング、ホース、その他のシール材、ダイヤフラム、バルブに、また化学プラントにおける同様のパッキング、Ｏーリング、シール材、ダイヤフラム、バルブ、ホース、ロール、チューブに、食品プラント機器および食品機器（家庭用品を含む）における同様のパッキング、Ｏーリング、ホース、シール材、ベルト、ダイヤフラム、バルブ、ロール、チューブに、原子力プラント機器における同様のパッキング、Ｏーリング、ホース、シール材、ダイヤフラム、バルブ、チューブに、一般工業部品における同様のパッキング、Ｏーリング、ホース、シール材、ダイヤフラム、バルブ、ロール、チューブ、マンドレル、電線、フレキシブルジョイント、ベルト、ゴム板、ウェザーストリップ、P P C複写機のロール、ロールブレード、ベルトなどへの用途に好適である。

【 0 0 6 7 】

さらに具体的には、以下のような用途を示すことができる。

【 0 0 6 8 】

(イ) 自動車関連

①シール用途：

- ・ クランクシャフトシール、
- ・ ギアボックスシール、
- ・ パワーピストンパッキン、
- ・ シリンダーライナーのシール、
- ・ バルブシステムのシール、
- ・ 自動変速機の前ポンプシール、
- ・ リアアクスルピニオンシール、
- ・ ユニバーサルジョイントのガスケット、

- ・スピードメーターのピニオンシール、
- ・フートブレーキのピストンカップ、
- ・トルク伝達のＯーリング、オイルシール、
- ・排ガス再燃焼装置のシール、
- ・ベアリングシール

【0069】

②ホース用途：

- ・EGRチューブ、
- ・ツインキャブチューブ

【0070】

③ダイヤフラム用途：

- ・キャブレターのセンサー用ダイヤフラム

【0071】

④その他の用途：

- ・防振ゴム（エンジンマウント、排気部など）、
- ・再燃焼装置用ホース

【0072】

（ロ）化学工業関連

①シール用途：

- ・化学薬品用ポンプ、流動計、配管のシール、
- ・熱交換器のシール、
- ・硫酸製造装置のガラス冷却器パッキング、
- ・農薬散布機、農薬移送ポンプのシール、
- ・ガス配管のシール、
- ・メッキ液用シール、
- ・高温真空乾燥機のパッキン、
- ・製紙用ベルトのコロシール、
- ・燃料電池のシール、
- ・風洞のジョイントシール

【0073】

②ロール用：

- ・耐トリクレン用ロール（繊維染色用）

【0074】

③その他の用途：

- ・耐酸ホース（濃硫酸用）、
- ・ガスクロマトグラフィー、pHメーターのチューブ結合部のパッキン、
- ・塩素ガス移送ホース、
- ・ベンゼン、トルエン貯槽の雨水ドレンホース、
- ・分析機器、理化学機器のシール、チューブ、ダイヤフラム、弁部品

【0075】

（ハ）一般機器、機械関連

①シール用途：

- ・油圧、潤滑機械のシール、
- ・ベアリングシール、
- ・乾式複写機のシール、
- ・ドライクリーニング機器の窓、その他のシール、
- ・六フッ化ウランの濃縮装置のシール、
- ・サイクロトロンのシール（真空）バルブなど、
- ・自動包装機のシール

【0076】

②その他の用途：

- ・印刷設備の印刷ロール、スクレーパー、チューブ、弁部品、
- ・塗布、塗装設備の塗布ロール、スクレーパー、チューブ、弁部品、
- ・プリンターのインキチューブ、ロール、ベルト、
- ・乾式複写機のベルト、ロール、
- ・空気中の亜硫酸ガス、塩素ガス分析用ポンプのダイヤフラム（公害測定器）、
- ・印刷機のロール、ベルト、
- ・酸洗い用絞りロール

【 0 0 7 7 】

(ニ) 航空機関連

- ・ ジェットエンジンバルブステルシール、
- ・ 燃料供給用ホース、ガスケットおよびＯーリング、
- ・ ローテティングシャフトシール、
- ・ 油圧機器のガスケット、
- ・ 防火壁シール

【 0 0 7 8 】

(ホ) 船舶関連

- ・ スクリューのプロペラシャフト船尾シール、
- ・ ディーゼルエンジンの吸排気用バルブシステムシール、
- ・ バタフライバルブのバルブシール、
- ・ バタフライ弁の軸シール

【 0 0 7 9 】

(ヘ) 食品、医薬関連

- ・ プレート式熱交換器のシール、
- ・ 自動販売機の電磁弁シール、
- ・ 薬栓

【 0 0 8 0 】

(ト) 電機関連

- ・ 新幹線の絶縁油キャップ、
- ・ 液封型トランスのベンチングシール、
- ・ 油井ケーブルのジャケット

【 0 0 8 1 】

さらに、本発明の成形体は、半導体、液晶パネル、プラズマディスプレイパネル、プラズマアドレス液晶パネル、フィールドエミッションディスプレイパネル、太陽電池基板などの製造装置の、たとえばCVD装置、エッチング装置、酸化拡散装置、スパッタリング装置、アッシング装置、イオン注入装置、排気装置などの耐プラズマ性の要求される部位のＯーリング、シール材、ホース、チューブ

、ダイアフラム、ロール、ライニング、コーティング；また、ウェットエッチャー、洗浄装置、薬液配管、ガス配管などの耐薬品性が要求される部位のＯーリング、シール材、ホース、チューブ、ダイアフラム、ロール；さらにこれらの装置のノンダスト化、メタルフリーの要求される部位のＯーリング、シール材、ホース、チューブ、ダイアフラム、ロールとしても用いることができる。

【 0 0 8 2 】

その他の耐薬品性の要求される部位の具体例としては、半導体、液晶バルブ、プラズマディスプレイパネルなどの製造装置における、レジスト現像液、剥離液、ウエハー洗浄液用のＯーリング、シール材、ホース、チューブ、ポンプのダイアフラム、ウエハー搬送用のロールなどがあげられる。

【 0 0 8 3 】

また、特に重合体が低分子量体である場合は現場施工も可能であり、ホットメルトガンやディスペンサーなどの押出ガンを用いて容易に成形することができる。この場合、重合体が含フッ素エラストマーであれば、数平均分子量は 1 0 0 0 ～ 5 0 0 0 0 の範囲であることが好ましい。数平均分子量が 1 0 0 0 未満の場合架橋が困難となり、5 0 0 0 0 を超えると押出しが困難になってしまう。

【 0 0 8 4 】

現場施工が可能な例として、自動車エンジン用メタルガスケットのコーティング剤、エンジンのクランクシャフトのコーティング剤、複写機・プリンター用のロール、建築用シーリング剤、磁気記録装置用のガスケット、クリーンルーム用フィルターユニットのシーリング剤、プリント基盤のコーティング剤、電気・電子部品の固定剤、電気機器リード線端子の絶縁防湿処理、電気炉などのオープンのシール、シーズヒーターの末端処理、電子レンジの窓枠シール、ＣＲＴウェッジおよびネックの接着、自動車電装部品の接着、厨房、浴室、洗面所などの目地シールなどがあげられる。

【 0 0 8 5 】

【実施例】

つぎに実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0086】

製造例1

温度計、攪拌機、窒素導入管、減圧装置を備えた3リットル容のオートクレーブに純水1500ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム2gを入れ、内部空間をビニリデンフルオライド／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン（以下、VdF／HFP／TFEと略す。18／71／11モル比）混合ガスで充分置換後、 $16\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、 80°C に加圧昇温し、攪拌下に過硫酸アンモニウム0.3%水溶液を10ml圧入した。重合反応による圧力降下が起こるので、 $15\text{ kg/cm}^2\text{G}$ まで低下した時点で連鎖移動剤であるI (CF_2)₄I (6g)を圧入し、圧力がさらに $14\text{ kg/cm}^2\text{G}$ まで低下した時点でVdF／HFP／TFE (50／20／30モル比)混合ガスで $16\text{ kg/cm}^2\text{G}$ に再加圧し、以後この方法で $14\sim 16\text{ kg/cm}^2\text{G}$ の圧力範囲で重合を継続した。

【0087】

重合反応の開始から圧力降下の合計が $5\text{ kg/cm}^2\text{G}$ になった時点で、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ 1.8gを注入した。同じく、 $14\sim 16\text{ kg/cm}^2\text{G}$ の圧力範囲で重合を継続し、混合ガスボンベ重量の減少が400gのところまで圧力を開放し、重合反応を終了した。得られたデイスパージョンは凍結凝析の後、乾燥して重合体（以下、「重合体A」という）を得た。

【0088】

得られた重合体はNMR分析の結果、VdF／HFP／TFE=50／20／30モル%の組成で、GPC測定の結果、数平均分子量は140000（ポリスチレン換算）であった。ヨウ素含有量は元素分析の結果、0.55重量%であった。

【0089】

製造例2

温度計、攪拌機、窒素導入管、減圧装置を備えた3リットル容のオートクレーブに純水1500ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム1.5gを入れ、内部空間をビニリデンフルオライド／ヘキサフルオロプロピレン（以下、VdF

／HFPと略す) (45/55モル比) 混合ガスで充分置換後、 $14\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、 80°C に加圧昇温し、重合開始剤として $\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{I}$ を 4.5 g (25°C)を注入して、攪拌下に過硫酸アンモニウム3%水溶液を 10 ml 圧入した。重合反応による圧力降下が起こるので、 $13\text{ kg/cm}^2\text{G}$ まで低下したときVdF/HFP (78/22モル比) 混合ガスで $15\text{ kg/cm}^2\text{G}$ に再加圧し、以後この方法で $13\sim 15\text{ kg/cm}^2\text{G}$ の圧力範囲で重合を継続した。混合ガスボンベ重量の減少が 400 g のところで圧力を開放し、重合反応を終了した。得られたディスパージョンは凍結凝析の後、乾燥して重合体(以下、「重合体B」という)を得た。

【0090】

得られた重合体はNMR分析の結果、VdF/HFP=78/22モル%の組成で、GPC測定の結果、数平均分子量は41000(ポリスチレン換算)であった。ヨウ素含有量は元素分析の結果、0.6重量%であった。

【0091】

製造例3

温度計、攪拌機、窒素導入管、減圧装置を備えた1リットル容のセパラブルフラスコに純水 400 g 、重炭酸ナトリウム 0.2 g 、ドデシル硫酸ナトリウム 1 g 、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 1 g 、単量体混合物(エチルアクリレート/2-ヨードエチルアクリレート=99/1重量%) 100 g を仕込み、充分窒素置換した後、ヒドロサルファイトナトリウム 0.01 g 、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.002 g および t -ブチルヒドロパーオキシド 0.005 g を加え 35°C で重合反応を開始させた。重合添加率が99%以上になるよう6時間反応した後、反応物を塩析、水洗、乾燥して重合体(以下、[重合体C]という)を得た。

【0092】

得られた重合体のヨウ素含有量は、元素分析の結果、0.43重量%であった

【0093】

製造例4

温度計、攪拌機、窒素導入管、減圧装置を備えた 1 リットル容のセパラブルフラスコに純水 4 0 0 g、重炭酸ナトリウム 0. 2 g、ドデシル硫酸ナトリウム 1 g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 1 g、単量体混合物（エチルアクリレート＝1 0 0 重量％）1 0 0 g を仕込み、充分窒素置換した後、ハイドロサルファイトナトリウム 0. 0 1 g、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0. 0 0 2 g および α -ブチルヒドロパーオキシド 0. 0 0 5 g を加え 3 5℃ で重合反応を開始させた。重合添加率が 9 9 % 以上になるよう 6 時間反応した後、反応物を塩析、水洗、乾燥して重合体（以下、「重合体 D」という）を得た。

【0 0 9 4】

実施例 1

製造例 1 で得られた重合体 A 1 0 0 部に光開始剤として 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン を 1. 4 部および多官能不飽和化合物（架橋助剤）としてトリメチロールプロパントリアクリレート（TMPTA）を 4. 7 部混合し、インターナルミキサーで混練して均一に分散させた後、この組成物を所定の温度でプレスし予備成形して、厚さ約 0. 5 mm のシートを作製した。

【0 0 9 5】

このシートをコンベア式紫外線照射装置中を通すことによって紫外線を照射し、架橋物を得た。照射条件は、紫外線の強度約 $1 6 5 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 、照射時間は約 3 0 秒間、周囲温度は室温（約 2 5℃）であった。

【0 0 9 6】

この架橋物について、アセトンへの溶解性（室温でアセトンに 3 時間、攪拌しながら浸漬して溶解性を目視で観察する）および J I S K - 6 3 0 1 に準じた常態物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【0 0 9 7】

実施例 2 ～ 5

表 1 に示す成分を実施例 1 と同様にして混合し、予備成形して約 0. 5 mm 厚のシートを作製した。このシートに実施例 1 と同じ照射条件で紫外線を照射し、架橋物を得、そのアセトンへの溶解性および常態物性を調べた。結果を表 1 に示す。

す。

【 0 0 9 8 】

【表 1】

表 1

	実施例				
	1	2	3	4	5
重合体組成物(重量部)					
重合体					
重合体A	100	100	100	100	100
重合体B					
重合体C					
光開始剤					
1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン	1.4	4.2			4.2
2,2-ジメチル-2-フェニルアセトン			2.7		
ベンゾフェノン				1.9	
光開始助剤					
トリエタノールアミン				0.63	
多官能不飽和化合物					
TMPTA	4.7		4.7	4.7	4.7
TAIC		4			
架橋物の物性					
アセトン溶解性	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
常態物性					
100%引張応力(MPa)	3	1	1	1	1
破壊強度(MPa)	6	4	5	3.5	4.5
破断時伸び(%)	700	540	520	600	550
硬さ(JIS A)	56	55	55	55	54

【 0 0 9 9 】

実施例 6 ～ 8

表 2 に示す成分を実施例 1 と同様にして混合し、予備成形して約 0.5 mm 厚のシートを作製した。ヨウ素含有重合体として、実施例 6 および 7 では製造例 2 で製造した重合体 B を使用し、実施例 8 では製造例 3 で製造した重合体 C を使用した。

【 0 1 0 0 】

このシートに実施例 1 と同じ照射条件で紫外線を照射し、架橋物を得、そのアセトンへの溶解性および常態物性を調べた。結果を表 2 に示す。

【0101】

【表 2】

表 2

	実施例		
	6	7	8
重合体組成物(重量部)			
重合体			
重合体A			
重合体B	100	100	
重合体C			100
光開始剤			
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	4.2	4.2	2.1
2,2-ジメチル-2-フェニルアセトン			
ベンゾフェノン			
光開始助剤			
トリエタノールアミン			
多官能不飽和化合物			
TMPTA			
TAIC	4	8	4
架橋物の物性			
アセトン溶解性	不溶	不溶	不溶
常態物性			
100%引張応力(MPa)	0.3	0.5	2
破壊強度(MPa)	2	5	4
破断時伸び(%)	900	370	450
硬さ(JIS A)	36	50	58

【0102】

比較例 1～4

表 3 に示す成分を実施例 1 と同様にして混合し、予備成形して約 0.5 mm 厚のシートを作製した。重合体として、比較例 1 および 2 ではヨウ素を含まない VDF/HFP/TFE 3 元共重合体の含フッ素エラストマー（ダイキン工業（株）製のダイエル G 501）を使用し、比較例 3 では製造例 1 で製造した重合体 A

を使用し（ただし光開始剤は使用せず）、比較例 4 では重合体 A を使用し（ただし、多官能不飽和化合物は使用せず）、比較例 5 では製造例 4 で製造したヨウ素および臭素を含有しない重合体 D を使用した。

【0103】

このシートに実施例 1 と同じ照射条件で紫外線を照射し、架橋物を得、そのアセトンへの溶解性および常態物性を調べた。結果を表 3 に示す。

【0104】

【表 3】

表 3

	比較例				
	1	2	3	4	5
重合体組成物(重量部)					
重合体					
G501	100	100			
重合体 A			100	100	
重合体 D					100
光開始剤					
1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン	2.1	2.1		2.1	2.1
2,2-ジメチル-2-フェニルアセトン					
ベンゾフェノン					
光開始助剤					
トリエタノールアミン					
多官能不飽和化合物					
TMPTA	4.7				
TAIC		4	4		4
架橋物の物性					
アセトン溶解性	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解
常態物性					
100%引張応力(MPa)	塑性変形	塑性変形	塑性変形	塑性変形	塑性変形
破壊強度(MPa)	塑性変形	塑性変形	塑性変形	塑性変形	塑性変形
破断時伸び(%)	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可
硬さ(JIS A)	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可

【0105】

【発明の効果】

本発明によれば、架橋点としてヨウ素および／または臭素を採用することにより、従来紫外線架橋が極めて困難であった含フッ素重合体初めとする各種重合体の紫外線架橋を可能とし、低温での現場施工を容易にすることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 架橋点としてヨウ素および／または臭素を採用することにより、従来紫外線架橋が極めて困難であった含フッ素重合体初めとする各種重合体の紫外線架橋を可能とし、低温での現場施工を容易にすること。

【解決手段】 ヨウ素および／または臭素を0.001～10重量%含有する重合体に架橋剤として光開始剤および架橋助剤として多官能不飽和化合物を含んでなる紫外線架橋可能な重合体組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002853]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
氏 名 ダイキン工業株式会社